

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135109

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.CI.

H01M 4/04
C01B 31/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 09-311108

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1997

(72)Inventor : FUKUDA KENJI
UMENO TATSUO
HARA YOICHIRO
TSUNAWAKE TADANORI
HIRUTA TAKASHI
SAKATA KOJI

(54) AMORPHOUS CARBON MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous carbon material for a lithium ion secondary battery with high discharge capacity, low irreversible capacity capable of with standing practical use, and giving high potential, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: A water-soluble aromatic sulfonic acid condensate or a water soluble aromatic sulfonate condensate is converted into a aqueousinsoluble polymer aromatic sulfonic condensate by heat treating at a temperature below the decomposition temperature of a sulfonic acid group, and the water-insoluble polymer aromatic sulfonic acid condensate is heat treated under an inert atmosphere of 800–1,200° C to obtain amorphous carbon. Preferably, the surface of the amorphous carbon obtained is covered with pyrolytic carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-135109

(43)公開日 平成11年(1999)5月21日

(51)Int.Cl.^b

H 01 M 4/04

C 01 B 31/02

H 01 M 4/58

10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 01 M 4/04

C 01 B 31/02

H 01 M 4/58

10/40

A

1 0 1

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平9-311108

(22)出願日

平成9年(1997)10月28日

(71)出願人 000174965

三井鉱山株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72)発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三

井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 梅野 達夫

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三

井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 原 陽一郎

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三

井鉱山株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 高畠 靖世

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材、及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】大きな放電容量と、実用に耐える小さな不可逆容量を備え、高い電位を与えることができるリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで不活性雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800~1200°Cで熱処理して非晶質炭素とする。得られた非晶質炭素の表面を更に熱分解炭素で被覆することが好ましい。

FP04-0233-
00WO-TD
04.11.-2
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで不活性雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項2】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで不活性雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素とした後、前記非晶質炭素表面を熱分解炭素で被覆することを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項3】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで有機化合物ガス雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素と共に前記非晶質炭素表面を熱分解炭素で被覆することを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項4】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物の塩が水溶性芳香族スルホン酸縮合物のアンモニウム塩である請求項1乃至3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項5】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満で、かつ酸素共存雰囲気下で熱処理する請求項1乃至3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項6】 縮合物の原料として未中和の芳香族スルホン酸を用いることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項7】 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換する際に、縮合の進行に伴い発生する水を系外に排出する請求項1乃至6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の製造方法で製造したりチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は大容量かつ高電位で充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性に優れたリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求され、また省資源の面からも繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が急務になっている。この要求に答えるものとして、高エネルギー密度、軽量、小型、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が提案されている。

【0003】リチウムイオン二次電池はリチウム金属二次電池の有する急速充電性に劣る問題、サイクル寿命が短い問題、安全性に劣る問題等を解決するために開発されたものである。リチウム金属二次電池の場合は負極に金属リチウムが用いられていたのに対し、リチウムイオン二次電池の場合は負極に炭素材を用いることにより、上記の問題を解決しようとするものである。

【0004】即ち、リチウム化合物を正極とし、炭素材を負極として充電を行うと、負極ではリチウムイオンが炭素材にドーピングされ、いわゆる炭素一リチウム層間化合物が形成される。一方、放電時には前記炭素材の層間からリチウムイオンが脱ドーピングし、生じたりチウムイオンは再び正極のリチウム化合物と結合する。これにより充放電が可能な電池が形成されるものである。

【0005】リチウムイオン二次電池の負極用炭素材として、炭素系材料と黒鉛系材料がある。黒鉛系材料を負極材として用いるリチウムイオン二次電池の放電容量は理論値の372mAh/gを超えることはないが、安定した3Vの電位を保つことができる。一方、600～1000℃の低い炭化温度で焼成された炭素系材料を負極材として用いるリチウムイオン二次電池は、700mAh/g以上の大きな放電容量を発現するが、同時に不可逆容量も大きい。また実電池を構成したとき得られる電位が低いことから、実際にリチウムイオン二次電池負極用炭素材として用いることはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは炭素系負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の放電容量、充放電速度、サイクル特性並びに安全性について種々の検討を行った結果、芳香族スルホン酸縮合物、又はその塩の縮合物をスルホン基が分解する温度未満で熱処理し、芳香族スルホン酸縮合物又はそれらの塩の縮合物を水に不溶な高分子に変換した後、炭素化して得られる非晶質炭素がリチウムイオン二次電池負極用炭素材に好適であり、更に好適な炭素材は該非晶質炭素表面を熱分解炭素で被覆した構造であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】従って、本発明の目的とするところは、大きな放電容量と、実用に耐える小さな不可逆容量を備え

ると共に、高い電位を与えることができる炭素系リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材、及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、〔1〕 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで不活性雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法である。また本発明は〔2〕 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで不活性雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素とした後、前記非晶質炭素表面を熱分解炭素で被覆することを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法である。更に本発明は、〔3〕 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換し、次いで有機化合物ガス雰囲気下で前記非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を800～1200℃で熱処理して非晶質炭素とすると共に前記非晶質炭素表面を熱分解炭素で被覆することを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法である。上記〔1〕～〔3〕の発明には、〔4〕 水溶性芳香族スルホン酸縮合物の塩が水溶性芳香族スルホン酸縮合物のアンモニウム塩であること、〔5〕 水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満で、かつ酸素共存雰囲気下で熱処理することを含む。また、〔6〕 上記〔1〕～〔5〕の発明には、縮合物の原料として未中和の芳香族スルホン酸を用いることを含む。更に、〔7〕 上記〔1〕～〔6〕の発明には、水溶性芳香族スルホン酸縮合物又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物をスルホン酸基の分解温度未満の温度で熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換する際に、縮合の進行に伴い発生する水を系外に排出することを含む。更に本発明は、〔8〕 上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の発明で製造したリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明製造方法の出発原料として用いる芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物は、芳香族スルホン酸又はその塩を縮合させることにより製造できる。

【0011】縮合させる芳香族スルホン酸又はその塩としては、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、及びクレオソート油、アントラセン油、タール及ビッチ等の多環芳香族化合物又はその混合物をスルホン化したもの、更にはトルエンスルホン酸、フェノール類スルホン酸及びこれらの混合物若しくはそれらの塩が例示できる。

【0012】芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物は、それ自体公知の反応によって製造することが出来る。即ち、芳香族スルホン酸又はその塩を、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、あるいはその他のアルデヒド類や、ヘキサメチレンテトラミン等を用いて縮合させるのが一般的である。

【0013】また、ポリスチレンスルホン酸の様にビニル基を有する芳香族スルホン酸を重合させることによって得られるメチレン型結合を有する芳香族スルホン酸の重合物を使用しても良い。各芳香族スルホン酸間を結合する連結基としては、その製造の容易さ、及び入手の容易さから $-CH_2-$ 基が特に好ましいが、 $- (CH_2)_n - T - (CHR)_m -$ （式中、Tはベンゼン環又はナフタレン環、Rは水素、低級アルキル基又はベンゼン環、n、m、xはそれぞれ0又は1の整数を表す）で示す連結基を有する芳香族スルホン酸縮合物、又はその塩も使用することが出来る。またこれらの縮合物は2種以上の縮合物の混合物あるいは共重合物等も含む。なお、上記芳香族スルホン酸、又はその塩の縮合物は水溶性である。

【0014】本発明の製造方法においては、上記水溶性芳香族スルホン酸、又は水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物を、まず熱処理することにより更に縮合させて高分子化させるものである。

【0015】高分子化のための熱処理は、縮合物に結合しているスルホン基の分解温度未満の温度で行うものである。スルホン基が、遊離の酸型であるか、又は塩型であるか、更には塩の種類によりスルホン基の分解温度は異なるが、一般的には高分子化のための熱処理温度は、100～350℃が好ましく、200～350℃が特に好ましいものである。また、この高分子化させるための熱処理は不活性雰囲気下で行っても良いが、酸素が存在する条件下で行なうことが望ましい。

【0016】以下、種々の条件下に於ける、上記縮合物の高分子化のための熱処理方法について、個別に説明する。

【0017】最も簡便な縮合物の高分子化の方法は、脱水縮合反応を促進するために縮合物を100～350℃の乾燥機、あるいは熱処理装置内で熱処理し、縮合の進行に伴い発生する水を系外に排出する方法である。未中和スルホン酸基を有する縮合物を高分子化する場合は、スルホン酸基は強酸性であるので工業的なマテリアルハンドリングに問題がある。工業的に実施可能な方法の一

例としては縮合物のスルホン酸基を一旦アンモニアで中和した後、200℃～350℃で熱処理する方法がある。この方法によると、中和した縮合物のマテリアルハンドリングに何ら問題はなく、続いて200℃～350℃で熱処理することにより、縮合物からアンモニアが脱離し、縮合物には高分子化に必要な酸触媒としてのスルホン基が残存している。従って、続けて同温度で熱処理を行うことにより、著しく縮合度が増大し、短時間で水に不溶な程度に高分子化するものである。

【0018】この状態を、本発明で用いられる芳香族スルホン酸類又はそれらの塩の縮合物の一例としてナフタレン- β -スルホン酸アンモニウムのホルムアルデヒド縮合物を用いて具体的に説明すると、同縮合物は単量体から200量体程度までの縮合体から成る混合物でその数平均分子量は2000～10000程度である。このものは常温では固体であり、ベンゼン等の非極性溶剤にはほとんど溶解しないが、アセトンやアセトニトリル等の極性有機溶剤には低濃度で溶解し、水系溶剤には易溶である。同縮合物は縮合反応器の中で芳香族スルホン酸を縮合反応させることにより製造できるが、更に長時間反応を継続することにより縮合度を上げることができ。しかし、縮合の進行には長時間を要し、不溶性成分が発生するために反応器内部にスラッジが堆積する等の問題を生じ、実用的な方法とは言い難いものである。従って、前記の様に一旦反応器から取り出し、100℃以上の乾燥機、或いは熱処理装置内で熱処理し、縮合の進行に伴い発生する水を系外に排出する方法は好ましいものである。

【0019】水溶性芳香族スルホン酸縮合物、または水溶性芳香族スルホン酸塩の縮合物はそのまま熱処理して非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物に変換しても良いが、熱処理の前に予め各種の形状に成形した後、熱処理して高分子化しても良い。

【0020】即ち、水に可溶な芳香族スルホン酸縮合物又はその塩は、その濃度等を変化させて適当な粘度に調製することにより、柱状、球状、板状、薄片状、フィルム状、繊維状、ハニカム状等の自由な形状に成型することができる。

【0021】成形に際しては、必要により成型助剤として水溶性高分子化合物を使用することが出来る。また、芳香族スルホン酸縮合物、又はその塩の縮合物の混合物を乾燥後、破碎して適当な粒度に調整し、粒状物として使用することもできる。また本発明で使用する芳香族スルホン酸、又はそれらの塩の縮合体の一種であるポリスチレンスルホン酸等はここでいう水溶性高分子化合物として使用できるので、異なる種類の水溶性芳香族スルホン酸縮合物を任意の割合で混合使用することもできる。

【0022】本発明方法により製造するリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の形状は特定の形状に限定されず、任意の形状を取り得る。しかし、大きな放電容

量、小さな不可逆容量、高い電位の電池を得るために負極用非晶質炭素材は球状、塊状、薄片状、繊維状等であることが好ましい。特に微小粒径の球状であることが好ましい。

【0023】非晶質炭素材の形状を特定する必要のない場合は、芳香族スルホン酸縮合物又はそれらの塩の縮合物を乾燥後破碎して微粒子としても良い。

【0024】また、芳香族スルホン酸類又はそれらの塩の縮合物と水溶性高分子化合物の混合物を、酸素が共存する雰囲気下で熱処理し、高分子化した後、更に高分子化した芳香族スルホン酸縮合物を不活性雰囲気下で400～500℃で熱処理した後、破碎し微粒子化することもできる。このように操作することにより、更に大きな充放電容量を持つ負極用炭素材となる利点がある。

【0025】芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物と水溶性高分子化合物の混合物を微小球状にする方法としては特に限定されないが、例えば芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物と、水溶性高分子化合物との混合物を溶剤、特に水が好適であるが、に溶解した後、スプレードライ法、アンチソルベントを添加する沈殿法等の公知の方法で微小球状に成型することが出来る。中でも、スプレードライ法は球状粒子径を小さくすることが出来、得られる粒子が真球で、更に製造装置が簡単である等の利点を有する。従って、スプレードライ法は芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物と水溶性高分子化合物の混合物を微小球状に成型する方法として好ましいものである。

【0026】スプレードライ法により真球状に成形した縮合物を用いて製造した真球状の炭素材は、該炭素材をバインダーと共に加圧成型して負極を製造するとき、最適充填され、負極の体積当たりの炭素材充填量を大きくすることが出来る。その結果、電池の充放電容量を増大させ、かつ電解溶媒の浸透経路を確保することができる結果、急速充放電を可能とするので、好ましいものである。

【0027】一方、芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物と水溶性高分子化合物との混合物を炭化した後、これを粉碎し微粒子とする方法があるが、この方法により製造した芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物と水溶性高分子化合物との混合物の炭化物、すなわち非晶質炭素は低温炭化物とはいえ非晶質炭素特有の硬質炭素である。従って、これをミクロンサイズまで微粉碎することは極めて困難であり、かつ真球状の炭素微粒子を得ることは出来ない。

【0028】本発明においては、上記のようにして水に不溶な程度に高分子化した縮合物（非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物）を、次いで不活性雰囲気下で熱処理する事により炭化し、非晶質炭素材を得る。

【0029】得られる非晶質炭素材が大きな固まりであるときは、適当に粉碎して炭素微粒子にする。

【0030】非水溶性高分子芳香族スルホン酸縮合物を

炭化させるための熱処理温度は、800～1200℃が好ましく、特に1000～1100℃が好ましい。熱処理温度が800℃未満の場合は、これを電池の負極に用いた場合、電池の放電初期に高電位でのプラトーな放電が無く、高電圧の電池を得ることができない。また、熱処理温度が1200℃を超える場合は、電池の充放電容量が著しく低下するので、何れも好ましくない。

【0031】上記熱処理温度での保持時間は1～120分が好ましい。

【0032】炭化させるための熱処理雰囲気は不活性雰囲気、つまり非酸化雰囲気であれば特に限定されないが、通常窒素雰囲気が好ましい。芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物の熱分解に伴い発生するアンモニア、亜硫酸ガス、水蒸気、硫化水素の他、水溶性高分子化合物の炭化に伴い発生する低級炭化水素、水素、その他のガス等をパージするために、不活性ガスを通しながら炭化を行うことが好ましい。

【0033】芳香族スルホン酸縮合物又はそれらの塩の縮合物を、好ましくは酸素共存雰囲気下で熱処理することにより非水溶性高分子化した後、炭化した本発明非晶質炭素材を負極用炭素材として用いて構成したリチウムイオン二次電池は、水に溶ける程度の分子量の芳香族スルホン酸縮合物又はそれらの塩の縮合物を炭化した非晶質炭素材を負極用炭素材として用いて構成したリチウムイオン二次電池からは予想できない、大きな放電容量と小さな不可逆容量と高い電位を示す。

【0034】この理由は明らかではないが、芳香族スルホン酸又はその塩の縮合物を高分子化した後、好ましくは酸素共存雰囲気下で三次元的に高分子化した後、炭化して非晶質炭素とすることにより、炭素の結晶格子に大きな歪みが導入されることによると、本発明者等は推測している。

【0035】更に、必要に応じて、上記非晶質炭素に化学蒸着処理を行う。化学蒸着処理は、高分子化した縮合物を炭化させるための熱処理が終了した後、これと別工程で行っても良いが、炭化時の不活性ガス中に有機物のガスを混入させることにより、熱処理と同時に化学蒸着処理を行うことができる。

【0036】化学蒸着処理温度は800～1200℃が好ましい。処理温度が800℃未満の場合は、化学蒸着処理時の熱分解炭素の析出速度が小さく、化学蒸着処理時間が長時間になる。例えばベンゼンを熱分解炭素源としたとき、化学蒸着が開始される温度は774℃である。一方、化学蒸着処理温度が1200℃を超える場合、得られる炭素材を負極用炭素材として用いて製造したりチウムイオン二次電池は、充放電容量が低くなり、高容量のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材を得ることができない。

【0037】熱分解炭素源として用いる有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチル

ベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等、若しくはこれらの混合物、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、あるいはこれらの混合物が例示できる。また、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン等の塩素化物を熱分解炭素源として用いる場合は、化学蒸着処理温度を700～800℃に下げることができる。

【0038】上記方法で製造した非晶質炭素材及び化学蒸着処理を行った非晶質炭素材は低結晶性の炭素粒子であり、該炭素粒子の002面の結晶格子定数 C_{002} は0.750～0.820nmであることが望ましい。結晶格子定数 C_{002} が0.750nm未満の場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、充分な充電容量が得られない。結晶格子定数 C_{002} が0.820nmを超える場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、充分な充電容量が得られないのみならず、充電容量に対する放電容量の割合(効率)が低くなり、いわゆる不可逆成分が増大するため、リチウムイオン二次電池の電気容量が低下する。

【0039】非晶質炭素材若しくは化学蒸着処理された非晶質炭素材の平均粒径(直径)は0.1～50μmであることが好ましい。平均粒径が0.1μm未満の粒子が多くなると炭素材の嵩密度が低下し、負極の体積当たりの炭素材充填量が小さくなり、更に不可逆容量が増大する。また平均粒径が100μmを超える粒子が多くなると、同様に負極の体積当たりの炭素材充填量が小さくなり、更に充放電速度が低下する。最も好ましいものは、3～20μmに平均粒径を持ち、かつ0.1μmから100μmまでの粒度範囲においてほぼ正規分布した粒度分布を有する炭素材である。

【0040】このようにして製造した本発明の非晶質炭素材はリチウムイオン二次電池負極用炭素材として優れた性能を示すものである。しかし、上記非晶質炭素材を更に化学蒸着処理して非晶質炭素材の表面を熱分解炭素で被覆し、比表面積の小さな炭素材に改質することにより、改質前の非晶質炭素材に比べ更に放電容量が増大し、不可逆容量が低下し、高電位領域での放電容量が増大するリチウムイオン二次電池用の炭素材とすることができるもので、このものも本発明品である。

【0041】一方、難黒鉛化炭素を化学蒸着処理し、リチウムイオン二次電池負極用に適した炭素材に改質する方法が特開平7-230803号公報に開示されている。同公報によると、化学蒸着処理を施した炭素材は比表面積の大きな多孔質特性を保ちつつ、有機溶媒の吸着量を極力低下させた物である。従って、同公報に開示してある化学蒸着処理方法は分子篩炭素の製造方法がその

まま採用されている。即ち、化学蒸着処理温度は700℃以下であり、その結果、得られる炭素材の細孔入口部分には熱分解で生じた炭素が析出し、この析出炭素により細孔入口は溶剤が侵入できない程度に絞られた物となっている。

【0042】本発明者らの研究によれば、炭素材をリチウムイオン二次電池負極材に適した炭素材に改質するためには、炭素材の細孔入口部分は、熱分解で生じる炭素の析出により細孔の入口に溶剤が侵入できない程度に絞られている程度では不十分で、炭素材表面を完全に熱分解炭素で被覆し、ガス吸着法によっては測定できない程度に比表面積は小さく、かつ水の吸着量も極めて小さいことが重要であることがわかった。そのためには、化学蒸着処理温度は分子篩炭素の製造方法としては適さないとされている高温度、すなわち細孔入口を絞る程度ではなく、炭素材表面全面に分布する細孔入口を完全に熱分解炭素で被覆する温度で化学蒸着処理する必要がある。

【0043】更に、炭素材表面全面を熱分解炭素で完全に被覆するためには、炭素材表面に塗布した熱分解性炭化水素化合物の熱分解により析出する炭素で被覆することは困難であり、均一な化学蒸着処理が行われるガス状態で有機物を化学蒸着処理系内に導入し、化学蒸着処理を行う必要があることもわかった。

【0044】表面が完全に熱分解炭素で被覆された炭素材の表面積は、実質的に幾何学的に算出される外表面積に等しく、水分吸着量も小さいものである。

【0045】従って、本発明において化学蒸着処理をした炭素材の比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、化学蒸着処理がなされていても初期放電効率が低いものになる。

【0046】上記の方法で得られる本発明非晶質炭素材を用いて、リチウムイオン二次電池の負極を調製する方法は特に限定されないが、例えば該炭素材にバインダー（例えばPVDF（ポリビニリデンフルオライド））を溶解した溶剤（例えば1-メチル-2-ピロリドン）を加え、十分に混練することにより、炭素材スラリーを調製することができる。この炭素材スラリーを金属箔、金属メッッシュ等からなる集電体に圧着、あるいはコーティングする。コーティングは、通常ドクターブレードを用いて $20\sim100\mu\text{m}$ の厚みでコーティングする。金属箔等にコーティングした炭素材スラリーは、乾燥することにより金属箔等の集電体に固着する。必要があれば加圧して密着性を高め、かつコーティング層厚みを均一化する。

【0047】バインダーとしては、公知の材料、例えば各種ピッチ、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができるが、特にポリビニリデンフルオライド（PVDF）、エチレンプロピレンジエンポリマーが最適である。炭素材とバインダーとの混合比（重量比）は1:0

0:2~100:10とすることが望ましい。

【0048】正極材料は特に限定されないが、 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有酸化物等、及びこれらの混合物が好適である。粉末状の正極材料は必要があれば導電材を加え、バインダーを溶解した溶剤と十分に混練後、集電体にコーティングして成形することにより、調製することができる。これらは公知の技術である。

【0049】またセパレーターについても特に限定はなく、公知の材料を用いることができる。

【0050】電解液用の有機溶媒としては、非水系溶媒であってリチウム塩を溶解できる非プロトン性低誘電率の公知の溶媒が例示できる。例えばエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジエチレンカーボネイト、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、アーピチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1、3-ジオキソラン、4-メチル-1、3-ジオキソラン、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を、単独又は二種類以上混合して用いることができる電解質として用いるリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等があり、これらの塩を単独で、あるいは二種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0051】本発明による非晶質炭素材及び非晶質炭素材の表面を熱分解炭素で被覆した非晶質炭素材は、リチウムイオン二次電池の負極に用いた場合、 550 mAh/g 以上の高い放電容量を有し、かつ 3 V 以上の電位で 350 mAh/g 以上の放電容量を有する等、実用のリチウムイオン電池負極用材料として充分の性能を具備する材料である。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0053】各物性値は、以下の方法で測定した。

【0054】結晶格子定数 $C_{(002)}$ ：理学電機（株）製X線回折装置RINT1400を用いた。 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線をモノクロメーターで単色化し、管電圧 40 KV 、管電流 200 mA 、走査速度 1.0° 、発散スリット $1/2^\circ$ 、散乱スリット $1/2^\circ$ 、受光スリット 0.15 mm の条件下で測定した。

【0055】平均粒径及び粒度分布：島津製作所（株）製SALD-1100を用い、水を分散媒とし測定した。

【0056】（実施例1）95%純度のナフタレン 128.0 g に98%硫酸を 1050 g 加え、 160°C で2時間スルホン化し、未反応ナフタレンと反応生成水を減圧

下に系外に留去した。続いて35%ホルマリン857gを加え105℃で5時間反応させ、ナフタレン- β -ースルホン酸のメチレン結合型縮合物を得た。更に同縮合物をアンモニア水で中和後、東洋濾紙製No.5濾紙で濾過し、濾液を得た。得られたナフタレン- β -ースルホン酸アンモニウム塩縮合物の数平均分子量は4300であった。この濾液中のナフタレン- β -ースルホン酸のメチレン結合型の縮合物濃度を40wt%に調節した。

【0057】次いで、この液をスプレードライヤーを用いて造粒、乾燥を同時にい、球形微粒子に造粒した。同粒子を空气中で、昇温速度20℃/分で昇温し、300℃で30分保持した。その後、ガス雾囲気を窒素ガスに切り替え、昇温速度20℃/分で1000℃まで昇温後、同温度で1時間保持して炭化を行い、非晶質炭素材を得た。得られた球形非晶質炭素材の最小粒径は0.4μm、最大粒径は14.6μm、平均粒径(50%体積平均径)は4.2μmであり、結晶格子定数C₍₀₀₂₎は0.811nmであった。

【0058】リチウムイオン二次電池負極用炭素材としての性能を検討するために、非晶質炭素材を正極、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製した。充放電試験を行い、炭素材へのリチウムイオンのドーピング(インターフェイション)と脱ドーピング(ディスインターフェイション)容量を測定した。

【0059】非晶質炭素を用いた正極の調製は以下の方法で行った。非晶質炭素40重量部に、バインダーとしてポリエチレンプロピレンジモノマー1重量部と、少量のジメチルホルムアミドとを加えてよく混合してペースト状にし、円形のステンレスメッシュ(2.5cm²)に2ton/cm²で加圧成型した後、200℃で2時間真空乾燥した。このようにして調製した炭素材を用いた電極を正極とし、負極に金属リチウムを用いて電池を構成し、本炭素材の評価試験を行った。

【0060】なお電解溶媒にはプロピレンカーボネイトとジメチルカーボネイトの体積比1:2の混合溶媒を用い、電解質にはLiPF₆を用い、その濃度は1.0mol/Lとした。セパレーターには多孔質ポリプロピレン不織布を用い、グラスファイバー濾紙に電解液を含浸させた後、アルゴン雾囲気下でコイン型セルを作製した。充電、放電時の電流密度を1.0mA/cm²とし、充放電試験を行った。

【0061】充電容量は711mAh/g、一回目放電容量は567mAh/g(1.2Vカット)初期放電効率は79.7%であった。500サイクル目の放電容量は541mAh/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0062】(実施例2) 実施例1の非晶質炭素材を沸騰床反応器に挿入し、ベンゼン濃度5v/o 1%の窒素ガスを950℃に加熱した試料に導入し、同温度で30分間化学蒸着処理を行った。この処理により得られた化学

蒸着処理された非晶質炭素材の最小粒径は0.9μm、最大粒径は17.8μm、平均粒径(50%体積平均径)は4.5μm、非晶質炭素を被覆した被覆炭素量は5.9wt%(対非晶質炭素)であった。

【0063】実施例1と同様の方法で化学蒸着処理をした非晶質炭素材を正極、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行った。

【0064】充電容量は702mAh/g、一回目放電容量は619mAh/g(1.2Vカット)、初期放電効率は86.0%であった。500サイクル目の放電容量は599mAh/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0065】(実施例3) 吸収油1420gに98%硫酸を1050g加え、145℃で2時間スルホン化し、未反応油分と反応生成水を減圧下に系外に留去した。続いて35%ホルマリン857gを加え、105℃で4時間反応させてメチルナフタレン主体- β -ースルホン酸のメチレン結合型の縮合物を得た。次いで、同縮合物をガラスフィルターで濾過し、濾液を得た。得られたメチルナフタレン主体- β -ースルホン酸のメチレン結合型縮合物の数平均分子量は5700であった。

【0066】この濾液を乾燥機を用いて空気雾囲気下で105℃、24時間熱処理したところ、縮合物は高分子化し完全に水に不溶となった。高分子化した縮合物をディスクミルで粉碎し微粒子を調製した。同微粒子を窒素雾囲気下、昇温速度を2℃/分として常温から1100℃まで昇温し、同温度で1時間保持して炭化を行った。得られた非晶質炭素材の最小粒径は0.2μm、最大粒径は10.2μm、平均粒径(50%体積平均径)は3.3μmであり、結晶格子定数C₍₀₀₂₎は0.808nmであった。

【0067】実施例1と同様の方法で非晶質炭素材を正極、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行った。充電容量は709mAh/g、一回目放電容量は596mAh/g(1.2Vカット)、初期放電効率は84.1%であった。500サイクル目の放電は588mAh/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0068】(実施例4) 実施例3の非晶質炭素材を沸騰床反応器に挿入し、タール軽油濃度5v/o 1%の窒素ガスを900℃に加熱した試料に導入し、同温度で30分間化学蒸着処理を行った。この処理により得られた化学蒸着処理された非晶質炭素微粒子の最小粒径は0.2μm、最大粒径は13.4μm、平均粒径(50%体積平均径)は3.8μm、非晶質炭素を被覆した被覆炭素量は7.2wt%(対非晶質炭素)であった。

【0069】実施例1と同様の方法で化学蒸着処理非晶質炭素材を正極、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行った。充電容量は701mAh/g、一回目放電容量は611mAh/g(1.2Vカット)、初期放電効率は85.0%であった。

Vカット)、初期放電効率は87.2%であった。500サイクル目の放電容量は605mA h/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0070】(比較例1)実施例1と同様の方法で、ナフタレン- β -スルホン酸のメチレン結合型の縮合物をスプレードライヤーで球形微粒子に造粒後、空气中で熱処理を行うことなく窒素ガス雰囲気下、昇温速度20°C/分で1000°Cまで昇温後、同温度で1時間保持して炭化を行い、非晶質炭素材を得た。得られた球形非晶質炭素材の最小粒径は0.4μm、最大粒径は14.6μm、平均粒径は4.2μmであり、結晶格子定数C₀(002)は0.823nmであった。

【0071】同非晶質炭素材を用いて、実施例1と同様の方法で評価試験を行った。充電容量は725mA h/g、一回目放電容量は520mA h/g(1.2Vカット)、初期放電効率は71.7%であった。500サイ

クル目の放電容量は478mA h/gであった。

【0072】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材の製造方法においては、水溶性芳香族スルホン酸縮合物又はその塩の縮合物を炭化する前に、予めスルホン酸基の熱分解温度以下で熱処理し、前記縮合物を非水溶性の高分子に変換しているので、炭化して得られる非晶質炭素材はリチウムイオン二次電池負極用として極めて優れた性能を発揮する。即ち、この炭素材を用いてリチウムイオン二次電池を製造した場合、全放電容量が大きく、高電位における放電容量が大きく、且つ初期放電効率が従来になく大きな二次電池を構成することができる。また、上記非晶質炭素材表面に炭素を更に化学蒸着することにより、更に性能を改良できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 綱分 忠則

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 堀田 孝士

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 坂田 康二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内